

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3522291 A1

⑤① Int. Cl. 4:
C03B 19/10
C 03 B 19/08

②① Aktenzeichen: P 35 22 291.3
②② Anmeldetag: 21. 6. 85
④③ Offenlegungstag: 2. 1. 86

Behördenstempel

DE 3522291 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
21.06.84 JP 127,865/84

⑦① Anmelder:
Nippon Sheet Glass Co. Ltd., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anw.,
8000 München

⑦② Erfinder:
Manabe, Seiichiro, Itami, Hyogo, JP; Sawano,
Tsutomu, Nishinomiya, Hyogo, JP; Saijo, Takemi,
Yokkaichi, Mie, JP

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Glaskugeln

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Glaskugeln beschrieben, bei welchem ein Glaspulver, das ein Gastreibmittel in einer Atmosphäre, die Dampf mit einem Partialdruck von mindestens 0,2 Atmosphären enthält, unter Verschäumen erhitzt wird.

DE 3522291 A1

KRAUS · WEISERT & PARTNER 3522291

PATENTANWÄLTE

UND ZUGELASSENE VERTRETER VOR DEM EUROPÄISCHEN PATENTAMT
DR. WALTER KRAUS DIPLOMCHEMIKER · DR.-ING. DIPL.-ING. ANNEKÄTE WEISERT · DIPL.-PHYS. JOHANNES SPIES
THOMAS-WIMMER-RING 15 · D-8000 MÜNCHEN 22 · TELEFON 089/22 73 77
TELEGRAMM. KRAUSPATENT · TELEX 5-212156 kpat d · TELEFAX (089) 22 79 94

5033 AW/an

NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.
Osaka, Japan

Verfahren zur Herstellung von Glaskugeln

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Glaskugeln, dadurch gekennzeichnet, daß man ein ein Gastreibmittel enthaltendes Glaspulver in einer Dampf enthaltenden Atmosphäre, die einen Partialdampfdruck von mindestens 0,2
5 Atmosphären aufweist, erhitzt, um das Glaspulver zu verschäumen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdampfdruck in der Atmo-
10 sphäre nicht über 0,5 Atmosphären liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdampfdruck in der Atmosphäre im Bereich von 0,23 bis 0,4 Atmosphären liegt.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Atmosphäre eine reduzierende Atmosphäre ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß das Glaspulver, ein Brennstoff, Luft
zum Brennen und Wasser in eine Heizkammer eingeleitet wer-
den und daß durch die Verbrennung des Brennstoffs das Glas-
5 pulver erhitzt und verschäumt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß das Wasser Dampf ist und in die
Heizkammer gleichzeitig mit dem Glaspulver eingeleitet
10 wird.

B E S C H R E I B U N G

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Glaskugeln. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von sehr kleinen bzw. feinen, hohlen Glaskügelchen, welche als Zusatzstoffe für Kunststoffgegenstände oder für Aufschlammungsexplosionsstoffe nützlich sind.

Sehr kleine hohle Glaskügelchen werden im allgemeinen nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein Pulver aus Glasplatten oder Abfälle von Glasflaschen oder ein Pulver aus vulkanischem Glas in eine Flamme geblasen wird, wobei das Glas in der Wärme erweicht und in einen fließenden und fluidisierten Zustand übergeht, und bei dem ein Treibmaterial, wie SO_3 , H_2O , F und CO_2 , gelöst in dem Glaspulver oder künstlich darin gelöst, vergast wird, wie es beispielsweise in der US-Patentschrift 3 365 315 beschrieben wird.

Bei dem obigen Verfahren hängt das Schäumen des Glaspulvers von der Temperatur der zum Erhitzen verwendeten Atmosphäre und der Verweilzeit ab. Da die Temperatur der Flamme und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases nicht einheitlich sind, treten bei den einzelnen Glasteilchen Unterschiede im Verblasen bzw. Verschäumen auf, und die Ausbeute an hohlen Glaskügelchen mit dem gewünschten spezifischen Gewicht ist niedrig. Damit die Erwärmungsbedingungen für das Glaspulver einheitlich sind, ist ein Verfahren, bei dem das Glaspulver in einen elektrischen Ofen fallen kann, geeignet. Nach diesem Verfahren tritt jedoch eine andere Schwierigkeit auf: Die Ausbeute der Wärmeleitung ist, bedingt durch das Erhitzen durch Bestrahlung, sehr niedrig, und es ist ein sehr langer elektrischer Ofen erforderlich, damit das Glaspulver auf eine Temperatur erhitzt werden kann, bei der es vollständig schäumt. Die benötigte Vor-

richtung und die erforderliche Energie führen somit zu hohen Kosten.

- Die Anmelderin hat aufgrund dieses Standes der Technik ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt, um ein Verfahren zu entwickeln, bei dem kleine Glaskugeln in erhöhter Ausbeute erhalten werden können, wenn man ein Glaspulver, welches ein Gastreibmittel enthält, erhitzt. Diese Untersuchungen haben zu der überraschenden Erkenntnis geführt, daß die Ausbeute an Glaskugeln wesentlich erhöht werden kann, wenn in der Erwärmungsatmosphäre für das Glaspulver Dampf in solchen Anteilen vorhanden ist, daß der Partialdruck des Dampfes auf mindestens 0,2 Atmosphären eingestellt ist.
- 15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Glaskugeln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Glaspulver, welches ein Gastreibmittel enthält, in eine Atmosphäre, die Dampf mit einem Partialdruck von mindestens 0,2 Atmosphären enthält, erhitzt wird, wobei das Glaspulver geschäumt bzw. expandiert wird.

- Während der Herstellung von Glasplatten oder Flaschengläs werden häufig wasserfreies Natriumsulfat, Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Calciumfluorid etc. zugegeben. Werden die glasbildenden Komponenten durch Erhitzen geschmolzen, zer-
- 25 setzen sich diese Komponenten und setzen SO_3 , CO_2 , F_2 etc. frei. Die meisten dieser Gase treten in die Atmosphäre aus, verbleiben jedoch teilweise auch in gelöstem Zustand in dem Glas. Beispielsweise zersetzt sich in dem Glas gelöstes SO_2 beim Erhitzen des Glases ($\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2$) unter Bildung von Blasen. Dieses Phänomen ist seit langem als "Reboil-Phänomen" bzw. "Wiederkocherscheinung" bekannt. Bei der Bildung von Glaskugeln nutzt man das Reboil-Phänomen aus, indem man das Glaspulver erhitzt, und dies wird durchge-
- 30 führt, indem man Glaspulver, welches Gastreibmittel, wie sie oben erwähnt wurden, enthält, erhitzt. Das Reboil-Phä-

5
nomen wird allgemein bei der Herstellung von Glaskugeln angewendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich unter
5 Verwendung der bekannten Technik zur Herstellung von Glaskugeln ausgeführt werden, ausgenommen, daß eine Erwärmungs- bzw. Erhitzungsatmosphäre, die Dampf mit einem Partialdruck von mindestens 0,2 Atmosphären enthält, verwendet wird.
Das Verfahren zur Herstellung von Glaskugeln wird beispielsweise in der US-Patentschrift 3 365 315 beschrieben, und
10 die Offenbarung dieser US-Patentschrift soll an die Stelle einer ausführlichen Erläuterung treten.

Wenn in der vorliegenden Anmeldung von "Glaskugeln" die Rede ist, sollen darunter auch "Glaskügelchen" und "Glasperlen" verstanden werden. Die Bezeichnung "Dampf" bedeutet insbesondere Wasserdampf.

Ein Glaspulver, welches ein Gastreibmittel enthält, kann beispielsweise hergestellt werden, indem man eine Vorstufe,
20 wie Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , CaCO_3 oder CaF_2 , eines Gastreibmittels, wie SO_3 , CO_2 , H_2O und F_2 , als eine der glasbildenden Komponenten zur Herstellung des Glases verwendet, oder indem man das Glaspulver mit SO_3 , CO_2 , H_2O etc. unter hohem Druck in einem Autoklaven imprägniert. Bevorzugt besitzt das bei der
25 vorliegenden Erfindung verwendete Glaspulver einen Teilchendurchmesser von im allgemeinen 5 bis 200 μm , vorzugsweise 10 bis 100 μm .

Erfindungsgemäß wird das Glasmaterial, welches das Gastreibmittel enthält, in einer Dampf enthaltenden Atmosphäre mit einem Partialdampfdruck von mindestens 0,2 Atmosphären erhitzt.

In der vorliegenden Beschreibung und in den beigefügten Ansprüchen ist der Partialdruck des Dampfes in der Atmosphäre der Partialdampfdruck, wenn der Gesamtdruck der Atmo-

sphäre als 1 Atmosphäre angenommen wird. In der vorliegenden Anmeldung kann er entsprechend dem in JIS Z88088-1977, "Method of Measuring Dust Content in Flue Gas", 5. "Measurement of the Water Content of the Waste Gas", beschriebenen
5 Verfahren bestimmt werden.

Die folgenden Verfahren werden beispielsweise erfindungsgemäß zweckdienlich angewendet, damit ein Partialdampfdruck von mindestens 0,2 Atmosphären in der Heizatmosphäre für
10 das Glaspulver erzeugt wird:

(A) Dampf wird in eine Erhitzungskammer geblasen, oder Wasser wird in sie eingesprüht. Ein elektrischer Heizofen kann gleichzeitig verwendet werden. Zur Verringerung
15 der Energiekosten ist es jedoch bevorzugt, den abfließenden Dampf für die Wiederverwendung einzusetzen.

(B) Wasserstoffgas wird als Brennstoff verwendet.

20 (C) Ein Brennstoff des Kohlenwasserstofftyps, wie Methan, Ethan, Propan, Butan, Kerosin, Schweröl, Methanol oder Ethanol, wird als Brennstoff verwendet. Gleichzeitig wird Sauerstoff oder mit Sauerstoff angereicherte Luft für die Verbrennung verwendet, wobei der Partialdruck
25 des Stickstoffs in dem verbrannten Gas abnimmt.

(D) Eine Kombination von zwei oder drei der Verfahren (A), (B) und (C) wird angewendet.

30 Wenn die Brennstoffkosten oder die Kosten für den Sauerstoff in Betracht gezogen werden, ist es bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren industriell durchzuführen, indem Naturgas als Brennstoff verwendet wird, dieses mit Luft verbrannt wird und der Partialdruck des Dampfes in dem
35 Brenngas durch Zuführung von Wasser, bevorzugt Dampf, erhöht wird.

Wenn der Partialdruck des Dampfes in der Heizatmosphäre mindestens 0,2 Atmosphären beträgt, kann die durch die vorliegende Erfindung erzielte Wirkung, daß die Ausbeute an Glaskugeln erhöht wird, erreicht werden. Wenn der Partialdruck des Dampfes jedoch 0,5 Atmosphären überschreitet, kann keine entsprechende Erhöhung der Ausbeute erwartet werden, und es besteht vielmehr die Möglichkeit, daß die Temperatur des Brenngases verringert wird. Im allgemeinen liegt der geeignete Partialdruck des Dampfes im Bereich von 0,2 bis 0,5 Atmosphären, bevorzugt 0,23 bis 0,4 Atmosphären.

Es ist theoretisch nicht völlig sicher, weshalb die Einstellung des Partialdruckes des Dampfes in der Heizatmosphäre für das Glaspulver auf mindestens 0,2 Atmosphären zu einer Erhöhung der Ausbeute an Glaskugeln führt, die man durch Schäumung bzw. Auftreiben des Glaspulvers erhält. Man kann jedoch die folgenden Ursachen annehmen:

- (1) Man nimmt an, daß die Bildung von hohlen Glaskugeln im Prinzip, wie oben angegeben, darauf beruht, daß sich das Glaspulver beim Erhitzen erweicht und daß anschließend SO_3 oder H_2O , die in dem Glas gelöst sind, infolge der Erhöhung der Glastemperatur übersättigt werden und vergast werden und expandieren (nämlich "reboiled" ("wiedergekocht") werden). Das "Reboiling" im Glas tritt in größerem Ausmaß auf, wenn die Temperatur des glases höher wird. Selbst bei einer konstanten Temperatur bewirken Änderungen in der Glaszusammensetzung Änderungen in der Löslichkeit von SO_3 oder H_2O und können zu einem leichteren "Reboiling" ("Wiederkochen") führen. Die Anmelderin hat gefunden, daß, wenn feines Glaspulver auf eine höhere Temperatur in Anwesenheit von Dampf erhitzt wird, sich B_2O_3 oder Alkalimetall-oxide in dem Glas in unerwartet großen Mengen in sehr kurzen Zeiträumen verflüchtigen und sich die Glaszusam-

mensetzung ändert. Die Anmelderin hat weiterhin gefunden, daß sich die Glaszusammensetzung in höherem Ausmaß ändert, wenn der Partialdruck des Dampfes in der Heizatmosphäre höher ist.

5

Man nimmt an, daß bei der vorliegenden Erfindung durch die Anwesenheit einer großen Menge an Dampf die Änderung der Glaszusammensetzung aktiviert wird, wodurch die Löslichkeit von SO_3 oder H_2O in dem Glas verringert wird und es leichter wiedergekocht werden kann.

10

(2) Man nimmt andererseits an, daß hydratisiertes Glas gebildet wird, wenn Glas in Kontakt mit Dampf bei höheren Temperaturen ist. Da Glas bei der Hydratisierung normalerweise eine verringerte Erweichungstemperatur aufweist, ist das hydratisierte Glas bei höheren Temperaturen weniger viskos und besitzt eine verbesserte Verschäumbarkeit.

15

Es ist weiterhin bekannt, obgleich man dafür keinen Grund weiß, daß das "Reboiling" der Gaskomponenten in dem Glas von der Heizatmosphäre abhängt. Die Anmelderin hat gefunden, daß die Ausbeute an Glaskugeln weiter erhöht werden kann, wenn man eine reduzierende Atmosphäre als Heizatmosphäre zusätzlich zur Erhöhung des Partialdampfdruckes in der Heizatmosphäre verwendet.

20

Die reduzierende Atmosphäre bzw. Reduktionsatmosphäre (diese Ausdrücke werden synonym verwendet) kann leicht gebildet werden, indem man beispielsweise das Verhältnis von Sauerstoff- zu Brennstoffbeschickung in die Heizkammer auf einen Wert unterhalb des stöchiometrischen Wertes herabsetzt und indem man den Brennstoff in der Heizkammer nur unvollständig verbrennt.

30

35

Ein typisches Verfahren zur Durchführung des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens besteht darin, daß man ein Glaspulver, wel-
ches ein Gastreibmittel enthält, einen Brennstoff, ein
Sauerstoff enthaltendes Gas (wie Luft), welches zum Bren-
5 nen des Brennstoffes erforderlich ist, und Wasser in eine
Heizkammer, beispielsweise einen Vertikalofen, leitet, der
aus feuerfestem oder mit Wasser gekühltem Metall besteht,
und den Brennstoff verbrennt, wobei das Glaspulver erhitzt
und verschäumt wird. Bei diesem Verfahren wird der Gesamt-
10 partialdruck des Dampfes, der aus zugegebenem Wasser stammt,
und Dampf, der durch die Verbrennung erzeugt wird, so ein-
gestellt, daß er mindestens 0,2 Atmosphären beträgt.

Vorzugsweise wird das Wasser in Form von Dampf gleichzeitig
15 mit dem Glaspulver in die Heizkammer eingeleitet.

Die Temperatur in der Heizkammer kann im allgemeinen etwa
1000 bis etwa 1600°C, vorzugsweise etwa 1300 bis etwa
1500°C, betragen, und eine ausreichende Verweilzeit beträgt
20 etwa 0,1 bis etwa 3 Sekunden.

Bei dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren er-
hält man Glaskugeln in einer Ausbeute, die mindestens das
1,5fache derjenigen des Standes der Technik beträgt. Das
25 erfindungsgemäße Verfahren ist somit ein wesentlicher tech-
nischer Fortschritt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand des folgenden
Beispiels näher erläutert.

30

B e i s p i e l

In Figur 1 ist eine grobe Skizze dargestellt, welche ein
35 Beispiel für eine Vorrichtung zur Herstellung der erfin-
dungsgemäßen hohlen Glaskügelchen zeigt. Ein pulverförmig-

ges Glasmaterial wird in den Speisetrichter 5 in einer abgewogenen Menge mittels einer geeigneten (nicht gezeigten) Beschickungsvorrichtung, wie einem Schneckenförderer oder einem Vibrationsförderer, gegeben. Der Bodenteil des Beschickungstrichters 5 ist mit einem Ejektor 6 mit einer Düse darin verbunden, und komprimierte Luft wird aus einem Kompressor 11 oder dergleichen in die Düse geleitet. Das Glasmaterial, welches vom Speisetrichter 5 fällt, wird in einem Luftstrom, der aus der Düse des Ejektors 6 herausgeblasen wird, dispergiert und im dispergierten Zustand in einen Heizofen 1 durch eine kontinuierlich arbeitende Blasöffnung 10 im Boden des Ofens 1 eingeblasen. Der Heizofen 1 gehört dem Vertikaltyp an und besteht aus feuerfestem Material. Ein Brenner 4 und eine Dampfzufuhröffnung 7 sind am Bodenteil des Heizofens 1 vorgesehen. Ein gasförmiger oder flüssiger Brennstoff und Luft werden in den Brenner 4 eingeleitet und im Heizofen 1 verbrannt. Dampf, der von einem Boiler 12 oder einer ähnlichen Einrichtung erzeugt wird, wird in den Heizofen 1 durch die Dampfbeschickungsöffnung 7 geleitet, wobei die Strömungsrate bzw. -geschwindigkeit mit einem Nadelventil oder einer ähnlichen Vorrichtung kontrolliert wird.

Das Glasmaterial wird in einer Flamme dispergiert, mit Dampf vermischt, erhitzt und steigt zusammen mit dem Brenngas durch den Ofen auf, während sich hohle Glaskügelchen bilden. Die Glaskügelchen oder -perlen werden schließlich mittels eines Cyclons 2 über den Abzug 8 und eine Leitung 9 gesammelt. Eine sehr geringe Menge an Glaskugeln, die nicht mittels des Cyclons 2 gesammelt werden können, wird durch ein Sackfilter 3 gesammelt.

Ein Pulver mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 100 μm und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 30 μm aus einem Alkaliborsilicatglas, das die Zusammensetzung aus 68,4 Gew.-% SiO_2 , 10,3 Gew.-% B_2O_3 , 0,94 Gew.-%

3522291

ZnO , 19,4 Gew.-% Na_2O , 0,82 Gew.-% SO_3 und als Rest 0,14 Gew.-% hat, wird als Ausgangsmaterial verwendet. Es werden hohle Glaskügelchen (Proben 1 bis 6 der Tabelle I) unter Verwendung der in Figur 1 gezeigten Vorrichtung und unter
5 den in Tabelle I angegebenen Heizbedingungen erhalten.

Tabelle I

Probe Nr.	Stand der Technik		Erfindungsgemäß			
	1	2	3	4	5	6
Heizbedingungen	Butan	Naturgas 15	Naturgas 15	Naturgas 15	Naturgas 15	Naturgas 15
	15	10.8	10.8	8.7	10.8	10.8
	334	116	116	93	93	116
	-	-	13.4	10.7	10	6.1
	1450	1462	1400	1370	1365	1435
Hohle Glaskügelchen	0.15	0.17	0.26	0.26	0.27	0.22
	0.60	0.54	0.34	0.39	0.28	0.37
	35	43	68	60	75	65
	0.35	0.31	0.18	0.23	0.16	0.20
Zusammensetzung des in Wasser flotierenden Materials (%)	SiO ₂	85.4	88.8		92.8	
	B ₂ O ₃	1.83	1.18		0.73	
	ZnO	0.19	0.13		0.13	
	Na ₂ O	11.1	9.4		5.9	
	SO ₃	0.34	0.40		0.43	
Hohle Glaskügelchen	Andere	1.14	0.09		0.01	

* Gew.-% der in Wasser flotierenden hohlen Glaskügelchen, bezogen auf alle erhaltenen Glaskügelchen.

Aus den Ergebnissen der Tabelle I ist ersichtlich, daß das Expansionsverhältnis der hohlen Glaskügelchen erhöht ist und daß die Ausbeute an Produkt durch das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich erhöht werden kann. Weiterhin kann

- 5 die Menge an Brennstoff reduziert werden, ohne daß die Ausbeute verringert wird (vgl. Probe 4). Da schließlich die maximale Temperatur innerhalb des Ofens drastisch gesenkt werden kann, werden Beschädigungen der Vorrichtung vermieden.

-14-

- Leerseite -

2105

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

35 22 291
C 03 B 19/10
21. Juni 1985
2. Januar 1986

-15-

Fig. 1

